

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-68278

(P2005-68278A)

(43) 公開日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F 1	テーマコード (掌聲)
C09D 201/00	C09D 201/00	4D075
C09D 5/00	C09D 5/00	4J038
C09D 5/10	C09D 5/10	
C09D 5/24	C09D 5/24	
C09D 7/12	C09D 7/12	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2003-290037(P2003-290037)  
 (22) 出願日 平成15年8月22日(2003.8.22)

(71) 出願人 000003322  
 大日本塗料株式会社  
 大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番12  
 4号  
 (74) 代理人 100059659  
 弁護士 中村 裕  
 (74) 代理人 100067013  
 弁護士 大塚 文昭  
 (74) 代理人 100082005  
 弁護士 熊倉 清男  
 (74) 代理人 100065189  
 弁護士 矢野 嘉一  
 (74) 代理人 100074228  
 弁護士 今城 俊夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高防食性亜鉛系含有塗料組成物

(57) 【要約】

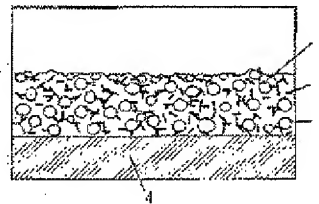
【課題】

塗装作業性が良好で、高い防食性を示す亜鉛系含有塗料を提供する。

【解決手段】

(A) バインダー樹脂10.0質量部、(B) 亜鉛末200～800質量部、(C) 導電性高分子化合物及び/又はカーボンナノファイバー及び/又はカーボンナノチューブ5～50質量部、及び(D) 上記成分を分散するための溶媒200～1000質量部を含有する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(A) バインダー樹脂100質量部、(B) 亜鉛末200～800質量部、(C) 導電性高分子化合物、カーボンナノファイバー及びカーボンナノチューブからなる群から選択される導電性成分5～50質量部、及び(D) 上記各成分を分散するための溶媒200～1000質量部を含有することを特徴とする高防食性亜鉛末含有塗料組成物。

## 【請求項2】

(C) カーボンナノファイバー又はカーボンナノチューブの直径が、200nm以下であり、かつ、その長さが、30 $\mu$ m以下である、請求項1に記載の高防食性亜鉛末含有塗料組成物。

16

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、高防食性亜鉛末含有塗料組成物に関する。更に詳しくは、大型鉄鋼構造物の一次防錆塗料又は下塗塗料として有用であり、かつ、塗装作業性が良く、従来の亜鉛末含有塗料より高防食性である塗料組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

バインダー樹脂に比較的多量の亜鉛末を配合した亜鉛末含有塗料は、船舶や、橋梁、タンク、プラント、海洋構造物等の防食の目的で広く用いられている。亜鉛末含有塗料は、用いられるバインダー樹脂の種類により、有機系亜鉛末含有塗料と無機系亜鉛末含有塗料に大別される。

20

有機系の亜鉛末含有塗料は、一般にエポキシ樹脂やアクリル樹脂等のバインダー樹脂に亜鉛末を多量に含有せしめたものであり、素地調整作業や、塗装作業が容易である上、上塗塗料に対する適用性が良好である特徴を持っている。一方、塗膜の防食機能や凝集力が幾分不足しているため、長期の防食性を重視する場合には、あまり使用されない。

## 【0003】

これに対し、無機系亜鉛末含有塗料は、一般にアルキルシリケート系の樹脂がバインダーとして用いられており、塗膜の防食機能や耐久性が優れているため、特に大型鋼構造物の長期の防食目的に適しているが、素地調整作業や、塗装作業性が容易でなく、素地の研磨や、プラスト処理等の素地調整を入念に行う必要がある。

30

亜鉛末を多量に含有する塗料において、主に塗装作業性を改良することが試みられている。しかしながら、何れの亜鉛末含有塗料においても、他の成分を添加する方法が主であるため、防食性を低下させる傾向にある。例えば、亜鉛末を予め、流れ止め剤で被覆処理することによって、亜鉛末含有塗料の耐食性を保持したまま塗装作業が改善され、厚塗りした場合にもタレとクラック発生を防止する方法が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

## 【0004】

しかしながら、亜鉛末に流れ止め剤を被覆処理するだけでは、クラックの発生を十分に抑えることはできない。また、針状又は長柱状のカルシウムメタシリケートを含有せしめ、塗膜のワレやハガレを防止した防錆被覆組成物（例えば、特許文献2参照）や、針状及び／又は繊維状物質を含有する揺変性被覆組成物では、針状珪酸カルシウム（ウオラストナイト）、セピオライト、蛇モン岩リザタイト等の繊維状粘度鉱物、又はチタン酸カリ、石膏繊維、スラグ繊維、ロックウール、ガラス繊維等を含有せしめ、厚塗り性、飛散防止性を改良した組成物（例えば、特許文献3参照）が開示されている。しかしながら、これらの針状又は繊維状物質は、濾過の際に使用するメッシュの通過性が悪いため、塗料製造の前工程の粉末成分を調整する場合の歩留まりが悪く、配合のブレを生じたり、塗装時において塗装機具のスプレーに目詰まりを起こすという問題があった。

40

## 【0005】

【特許文献1】特開昭63-17976号公報

50

【特許文献2】特開昭62-181370号公報

【特許文献3】特開平2-75675号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、かかる実情に鑑み、塗装作業性を改良し、更には従来の亜鉛末含有塗料以上の高い防食性を示す亜鉛末含有塗料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を進めた結果、以下の構成により、上記課題を達成できることを見出し、本発明に到達したものである。

即ち、本発明は、(A)バインダー樹脂100質量部、(B)亜鉛末200~800質量部、(C)導電性高分子化合物、カーボンナノファイバー及びカーボンナノチューブからなる群から選択される導電性成分5~50質量部、及び(D)これらの各成分を分散するための溶媒200~1000質量部を含有する高防食性亜鉛末含有塗料組成物に関するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明の高防食性亜鉛末含有塗料組成物は、塗装作業性が良好であり、高い防食性を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明について詳細に述べる。

本発明に使用されるバインダー樹脂(A)は、有機系でも無機系でも良く、また、水系でも溶剤系であっても良い。有機系バインダー樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂や、変性エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等の樹脂を好適に使用することができる。特に、防食性及び塗地との付着性が良好なエポキシ樹脂及びアクリル樹脂であることが好ましい。

水系の有機系バインダー樹脂としては、上記樹脂等に、-OHや、-NH<sub>2</sub>、-COOH等の親水性官能基を導入し、水分散化したものが使用される。

【0010】

本発明に使用される無機系バインダー樹脂としては、例えば、ポリアルキルシリケートの部分加水分解物やその変性物が挙げられる。具体的には、例えば、テトラメチルオルソシリケートや、テトラエチルオルソシリケート、テトラプロピルオルソシリケート、テトラブチルオルソシリケート、テトラペンチルオルソシリケート、テトラヘキシルオルソシリケート、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、アミルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等を原材料としたアルキルシリケートの加水分解初期縮合物が挙げられ、この場合の加水分解率としては、例えば、50~98%が好ましい。また、これら加水分解物は、他の有機高分子化合物と反応させた誘導体であっても差し支えない。これらは単独又は2種以上組み合わせて、あるいは有機系、無機系バインダー樹脂を混合して用いてもよい。無機系バインダー樹脂の具体的な商品としては、例えば、エチルシリケート40(コルコート株式会社製)、エチルシリケート40(多摩化学工業株式会社製)、Silbond 40(Stauffer Chemical Co.製)、Ethyl Silicate 40(Union Carbide Co.製)等がある。

【0011】

水系無機バインダー樹脂としては、一般式  $R_2O \cdot nSiO_2$  (I)

(式中、Rは、アルカリ金属原子を示し、nは、1.0~5.0の正数を示す。)で表さ

れる水溶性珪酸塩又はコロイダルシリカの水分散液からなる群から選ばれた少なくとも1種のバインダーが好適に挙げられる。

上記一般式(1)において、Rで示されるアルカリ金属原子としては、例えば、リチウムや、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。

上記一般式(1)で表される水溶性珪酸塩としては、従来公知のものを広く使用でき、また、本発明ではこれらを1種単独で、又は2種以上混合して使用できる。また、有機系と無機系バインダー樹脂混合でも使用されるし、有機系と無機系バインダー樹脂の反応物も使用することができる。

これらのバインダー樹脂には、必要に応じて、硬化剤を配合してもよい。例えば、エポキシ樹脂に対しては、ポリアミドアミンや、ポリイソシアネート、酸無水物、メラミン樹脂等の硬化剤を使用することができる。

#### [0012]

本発明で使用される亜鉛末(B)としては、亜鉛が溶出して犠牲陽極作用を有するものである限り、従来公知のものを使用することができる。また、亜鉛末の粒径は、通常1~100 $\mu$ mの範囲内のものが用いられるが、3~7 $\mu$ mの範囲の粒径のものが好適である。この好適な粒径範囲の亜鉛末粒子を用いると、塗装時の作業性が一層良好となり、かつ、一層均一な外観を有する塗膜を得ることができる。

本発明の塗料に配合されるべき亜鉛末の量は、バインダー樹脂の固形分100質量部に対して、200~800質量部であり、好ましくは、250~700質量部であることが適当である。亜鉛末の配合量が、200質量部未満では、防食性が不充分となり易く、この配合量が、800質量部を超えると、得られる高防食性亜鉛末含有塗料組成物の塗膜物性及び塗膜外観が不良となり易く、バインダー樹脂が、基材表面と充分に結合できなくなり、塗膜の付着性が劣り易い。

#### [0013]

次に、本発明で使用される導電性成分(C)としての、導電性高分子化合物、カーボンナノファイバー及びカーボンナノチューブについて説明する。

本発明に使用される導電性高分子化合物としては、好ましくは、ポリアニリンや、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリチオフェンビニレン、ポリイソチアナフテン、ポリアセチレン、ポリアルキルピロール、ポリアルキルチオフェン、ポリ-p-フェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリメトキシフェニレン、ポリフェニレンスルファイド、ポリフェニレンオキシド、ポリアントラセン、ポリナフタレン、ポリピレン、ポリアズレン、あるいはこれらの誘導体の重合体や炭素繊維が挙げられる。

なお、これらの導電性成分(C)は、単独で使用してもよく、2種以上の混合物として使用してもよい。

#### [0014]

これらの導電性高分子化合物は、ドーピングすることが好ましく、このドーピングにより導電性が向上する。そのドーパントとしては、例えば、Liや、Na、K等のアルカリ金属、Ca等のアルカリ土類金属等のドナー型ドーパント、あるいは、Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>、I<sub>2</sub>等のハロゲン、PF<sub>5</sub>、AsF<sub>5</sub>、BF<sub>3</sub>等のルイス酸、HF、HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HClO<sub>4</sub>等のプロトン酸、FeCl<sub>3</sub>、FeOCl<sub>2</sub>、TiCl<sub>4</sub>、WCl<sub>6</sub>等の遷移金属化合物、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>等の電解質アニオンのアクセプター型ドーパント等が用いられる。

カーボンナノファイバー及びカーボンナノチューブは炭素で形成されている極小の構造物で、一般のグラファイトやカーボンブラックより1~2桁体積固有抵抗が低く、カーボンブラックは、10<sup>-1</sup> $\Omega$ ・cmオーダーの体積固有抵抗であるのに対し、カーボンナノファイバー及びカーボンナノチューブは、10<sup>-3</sup> $\Omega$ ・cmオーダーの体積固有抵抗である。カーボンナノチューブ及びカーボンナノファイバーの直径は、例えば、200nm以下(例えば、下限は、1nmである)であり、長さは、例えば、30 $\mu$ m以下(例えば、下限は、20nmである)が好ましく、更に好ましくは、カーボンナノチューブ及びカーボンナノファイバーの直径は、1~180nm、長さは、1~25 $\mu$ mであることが適当であ

る。

【0015】

カーボンナノチューブ及びカーボンナノファイバーの直径が200nmより大きいと、塗料粘度が高くなり、塗装作業性が低下する傾向にある。また、配合できる量が少ない量に限定される。また、その長さが30 $\mu$ mより大きいと、同じく塗料粘度が高くなり塗装作業性が低下する傾向にある。また、配合できる量が少ない量に限定される。

代表的な市販のカーボンナノファイバーとしては、直径50～200nm、長さ20 $\mu$ m程度のカーボンナノファイバーで、昭和電工社製VGCF、VGCF11、VGNFなどがある。代表的な市販のカーボンナノチューブとしては、直径0.6～20nm、長さ1～20 $\mu$ mが一般的であり、本荘ケミカル社製、東社製などがある。

16

【0016】

カーボンナノファイバー及びカーボンナノチューブが、上記範囲の直径及び長さを有する限り、各種の構造を有するカーボンナノファイバー及びカーボンナノチューブを使用することができる。カーボンナノチューブは、その構造が単層であるか、多層であるかにかかわらず使用することができる。また、カーボンナノチューブは、その内部に金属原子など炭素原子以外の元素を含むものでも、導電性を有するものであれば、使用することができる。

導電性成分(C)の配合量は、バインダー樹脂100質量部に対して、5～50質量部であり、好ましくは、8～45質量部であることが適当である。好ましくは配合量が、5質量部未満では、塗膜表面の導電性が不十分となり、高防食性を発揮することが困難となる。一方、この成分の配合量が、50質量部を超えると、得られる亜鉛末含有塗料組成物の塗料粘度が上昇し、塗装作業性が低下する傾向にある。

20

ところで、亜鉛末含有塗料組成物を鋼材に塗装すると、亜鉛の方が、鉄よりも溶出し易いため、亜鉛末は鉄の犠牲防食作用を発揮する。しかしながら、亜鉛末含有塗料が塗装された後、鋼材に赤さびが発生するのは、全面的に亜鉛が溶出して亜鉛が消耗した後ではなく、局部的に亜鉛の溶出が進行して、亜鉛が消耗され、その部分での鉄の溶出が発生し、その結果、赤さびが発生する。これに対して、亜鉛末含有塗料中に導電性成分(C)を配合すると、塗膜の塗装面の電位が均一になり、亜鉛の局部的溶出を防止し、その結果、亜鉛末含有塗膜の防食性が長期に維持される。

【0017】

一般に、導電性成分(C)としては、上記の導電性高分子化合物、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ以外にも、金属粉末や、金属酸化物、グラファイト、カーボンブラック等が考えられる。しかしながら、金属粉末や金属酸化物を配合すると、塗膜表面の導電性は向上するが、比重が大きく、塗料中で沈降し、貯蔵安定性が良好とはならない。また、グラファイトやカーボンブラックを使用する場合には、上述のように導電性が不十分であり、また、多量に配合すると極端に増粘し、塗装作業性が低下するため、バインダー樹脂100質量部に対して20質量部以上配合することは事実上困難である。

30

【0018】

本発明で使用する溶媒(D)は、上記の成分(A)～(C)を溶解又は分散できるものであれば、有機溶剤又は水のどちらでも良い。有機溶剤としては、例えば、トルエンや、キシレン等の芳香族系溶剤、エタノールや、メタノール、ブタノール等のアルコール系溶剤、メチルエチルケトンや、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、プロピレングリコールモノメチルエーテルや、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶剤、酢酸ブチルや、酢酸エチル等のエステル系溶剤を好適に挙げることができる。塗料形態が水系の場合、溶媒としては水が使用される。その場合、更に水溶性の有機溶剤を添加しても良い。上記水溶性有機溶剤としては、例えば、メタノールや、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、グリセリン、アセトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトール、プロピルカルビトール、ブチルカルビトール、ジアセトンアル

40

50

コール等を好適に挙げることができる。

【0019】

溶媒 (D) の配合量は、バインダー樹脂 100 質量部に対して、通常、200~1000 質量部であり、好ましくは、200~600 質量部である。

溶媒 (D) の配合量が 200 質量部に満たない場合は、得られる亜鉛末含有塗料組成物の塗料粘度が高くなり、塗料安定性及び塗装作業性が劣り易い。一方、その配合量が 1000 質量部を超えると、得られる亜鉛末含有塗料組成物の塗料粘度が低くなり過ぎ、例えば、規定の膜厚 (50  $\mu\text{m}$  以上) を付けることが難しくなる。

本発明の塗料組成物には、必要に応じて、亜鉛末 (B) 及び導電性成分 (C) を得られる亜鉛末含有塗料組成物中に均一に分散せしめるために、分散剤を併用してもよい。

このような分散剤としては、例えば、第 4 級アンモニウム塩などのカチオン系や、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩などのアニオン系、エーテル型、エーテルエステル型、エステル型、含窒素型などのノニオン系が好適に挙げられる。

【0020】

その他に任意に使用される添加剤としては、タレ止め剤や、顔料等を配合することができる。タレ止め剤としては、通常、塗料に配合されて構造粘性を発現し、塗料に揺変性を付与するものであれば、各種のタレ止め剤を使用することができる。このようなタレ止め剤としては、例えば、無定形シリカや、コロイド炭素カルシウム、有機ペントナイト、水添ヒマシ油、脂肪族アミド、高級脂肪酸、マイクロジェル粒子等が好適に挙げられる。これらのタレ止め剤は、単独で使用してもよく、2 種以上組み合わせて使用してもよい。特に有機ペントナイト系のタレ止め剤が、少量の添加で大きな構造粘性を発現するので好ましい。

顔料としては、通常の防錆塗料に用いられる体質顔料や、防錆顔料、着色顔料等を適宜使用することができる。このような顔料としては、具体的には、タルクや、マイカ、硫酸バリウム、クレー、炭素カルシウム、酸化亜鉛、二酸化チタン、ベンガラ、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、メタホウ酸バリウム、モリブデン酸アルミニウム、リン酸鉄等が挙げられる。これらの顔料は、単独で使用してもよく、2 種以上組み合わせて使用してもよい。

【0021】

本発明の亜鉛末含有塗料組成物は、常法に従って調製することが可能であり、塗料化は、使用直前に各成分を混合する方法が一般的である。液状成分と粉末成分の分散には、通常塗料の分散に用いられるロールミルや、サンドグラインドミル、ボール等の媒体ミル、デイスパー分散機などが使用される。このようにして塗料化された亜鉛末含有塗料は、例えば、エアースプレーや、エアレススプレー、ロールコーター、ハケ等の手段で鉄骨構造物等に塗布されるが、スプレーで塗布することが一般的である。

塗装された本発明の亜鉛末含有塗料組成物は、常温で、例えば、18~48 時間乾燥するか、又は 80℃程度の温度で 30 分以上強制乾燥することで、溶媒を揮発し、塗膜を形成することができる。

図 1 は、素材上に形成した塗膜の構造を模式的に示した図である。素材上に形成された塗膜の断面においては、バインダー樹脂 1 が素材 4 の表面に密着しており、バインダー樹脂 1 中に分散された亜鉛末 3 及び導電性成分 2 は、塗膜中でネットワークを形成をしていると考えられ、塗膜に導電性を付与し、塗膜表面の電位を均一に保持するため、高い防食性を発揮するものと考えられる。

【0022】

以下、本発明について、更に、実施例及び比較例により詳細に説明する。但し、これらの実施例及び比較例は、本発明の範囲を何ら限定するものではない。なお、実施例において、「部」及び「%」は、特に断らない限り、「質量部」及び「質量%」を表す。

【0023】

【実施例 1】

エチルシリケート溶液A（コルコート社製、エチルシリケート40、固形分25%、溶媒：キシレン）400部、亜鉛末A（本荘ケミカル社製、平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）500部、導電性高分子化合物としてポリアニリン溶液（東洋紡績社製、A-100、固形分25%）60部、カーボンナノファイバー（昭和電工社製、VGCF11、平均直径120nm、平均長さ $20\mu\text{m}$ ）30部を容器内で攪拌し、更にキシレン20部を加え、均一になるまで攪拌し、塗料を調製した。

次に、厚さ3.0mmで、大きさ $70\times 150\text{mm}$ のサンドブラスト銅板に上記塗料を、常温で48時間後の膜厚が $50\mu\text{m}$ となるように、エアスプレー塗装した。

作製した試験片を用いて、以下のように性能評価を行い、結果を表2に示す。

【0024】

19

〔実施例2～実施例6及び比較例1～比較例3〕

実施例1と同じく、表1に示す配合で実施例2～実施例6及び比較例1～比較例3の各塗料を調製し、実施例1と同様に各々評価用試験片を作製した。

更に、以下のように性能評価を行い、表2に結果を示す。

【0025】

<性能評価>

塗膜の防食性及び塗装作業性を、以下のように行った。

塩水噴霧試験

上記のように作製した試験片を用いて、JIS K 5400、9.1 耐塩水噴霧性の試験方法に準拠し、5000時間塩水噴霧した後のクロスカットした塗膜の外観を、以下の基準で目視判定した。

（評価）

- ◎：塗膜表面に、異常なし
- ：クロスカット部に、若干の赤さびが発生
- △：クロスカット部周辺に、直径1～2mmの赤さびが発生
- ×：クロスカット部周辺に、直径3mm以上の赤さびが発生

【0026】

塩水浸漬試験

上記のように作製した試験片を用いて、JIS K 5400、8.23 耐塩水性の試験方法に準拠し、常温で8000時間塩水に浸漬後の塗膜の外観を、以下の基準で目視判定した。

（評価）

- ◎：塗膜表面に、異常なし
- ：塗膜表面に、1～2点程度の赤さびが発生
- △：塗膜表面に、面積で10%程度の赤さびが発生
- ×：塗膜表面に、面積で50%以上の赤さびが発生

【0027】

自然電位

上記のように作製した試験片を、3%食塩水に12000時間浸漬後、北斗電工社製全自動分極測定装置HZ-3000で、参照電極はAg/AgClを用いて、塗膜の自然電位を測定し、以下の基準で判定した。

（評価）

- ◎：-900mV以下
- ：-899～-750mV
- △：-749～-650mV
- ×：-649mV以上

【0028】

複合サイクル試験

上記のように作製した試験片を用いて、JIS K 5621、5.11耐複合サイクル防食性の試験方法に準拠し、1200サイクル後のクロスカット部の外観を、以下の基準

50

準で目視判定した。

(評価)

- ◎：塗膜表面に、異常なし
- ：クロスカット部周辺に、若干の赤さびが発生
- △：クロスカット部周辺に、直径1～2mmの赤さびが発生
- ×：クロスカット部周辺に、直径3mm以上の赤さびが発生

【0029】

塗装作業性

エアスプレー塗装時に噴霧した塗料の微粒化状態を、以下の基準で目視判定した。

(評価)

- ◎：微粒化が良好で塗膜表面平滑
- ：希釈溶媒を追加すると凝集し、塗膜表面にブツ発生
- △：スプレー粒子が断続的に吐出
- ×：微粒化が不良で吐出できず

【0030】

表1 塗料配合

(配合量単位：部)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
バインダー樹脂 (固形分：100 質量部)	エチルシリケート 溶液A <sup>1)</sup> 400	エポキシ 樹脂溶液 B <sup>2)</sup> 143	ケイ酸リ チウム溶 液C <sup>3)</sup> 250	ウレタン 樹脂水分 散液D <sup>4)</sup> 250	エチルシリケート 溶液A 400	ポリシリコーン水分散 液E <sup>5)</sup> 125
亜鉛末	亜鉛末A <sup>6)</sup> 500	亜鉛末A 600	亜鉛末B <sup>7)</sup> 500	亜鉛末B 300	亜鉛末A 300	亜鉛末B 300
導電性高分子 化合物 <sup>8)</sup>	15	—	—	—	—	—
カーボンナノファイバー <sup>9)</sup>	30	—	30	—	15	20
カーボンナノチューブ <sup>10)</sup>	—	10	—	20	—	10
カーボンブラック 11)	—	—	—	—	—	—
溶 媒 <sup>2)</sup>	キシレン 20	キシレン 220	水道水 227	水道水 60	キシレン 100	水道水 265
硬化剤	—	ポリアミ ドアミン 溶液A <sup>12)</sup> 37	0.1N 塩 酸 5	—	—	—

※バインダー樹脂中の溶媒は含まない。



【0031】

表1 塗料配合(続き)

(配合量単位:部)

	比較例1	比較例2	比較例3
バインダー樹脂 (固形分:100 質量部)	エチルシリケ ート溶液A 400	エポキシ樹脂 溶液B 143	ケイ酸リチウ ム水溶液C 250
亜鉛末	亜鉛末A 500	亜鉛末B 600	亜鉛末B 80
導電性高分子 化合物 <sup>8)</sup>	—	—	—
カーボンナノファイバ ー <sup>9)</sup>	—	1	—
カーボンナノチューブ 10)	—	—	—
カーボンブラック <sup>11)</sup>	30	—	—
溶媒 <sup>2)</sup>	キシレン 110	キシレン 122	水道水 150
硬化剤	—	ポリアミドア ミン溶液A 37	—

※バインダー樹脂中の溶媒は含まない。

【0032】

表2 性能評価結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
塗料の形態	溶剤系	溶剤系	水系	水系	溶剤系	水系
樹脂の形態	無機	有機	無機	有機	無機	無機
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	50	50	50	50	50	50
塩水噴霧試験 (5000hr)	◎	◎	○	○	◎	○
塩水浸漬試験 (8000hr)	◎	◎	◎	○	◎	◎
自然電位 (12000hr)	◎	◎	◎	○	◎	◎
複合サイクル試験 (1200サイクル)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
塗装作業性	◎	◎	◎	◎	◎	○

【0033】

表2 性能評価結果(減き)

	比較例1	比較例2	比較例3
塗料の形態	溶剤系	溶剤系	水系
樹脂の形態	無機	有機	無機
膜厚(μm)	50	50	50
塩水噴霧試験 (5000hr)	△-×	×	×
塩水浸漬試験 (8000hr)	△	×	×
自然電位 (12000hr)	△	△	×
複合サイクル試験 (1200サイクル)	×	△	×
塗装作業性	×	◎	◎

【0034】

- 1) エチルシリケート溶液A: コルコート社製「エチルシリケート40」  
(固形分25%)
- 2) エポキシ樹脂溶液B: 油化シェル社製「エピコート1001」  
(固形分70%)
- 3) ケイ酸リチウム水溶液C: 日本化学工業社製「ケイ酸リチウム水溶液」  
(固形分40%)
- 4) ウレタン樹脂水分散液D: 旭電化社製「アデカボンタイター290H」  
(固形分40%)
- 5) ポリシリコン水溶液E: 信越シリコン社製「KBM403」  
(固形分80%)

- 6) 亜鉛末A：本荘ケミカル社製「亜鉛末F-1000」  
 (平均粒径  $5\mu\text{m}$ )  
 7) 亜鉛末B：堺化学社製「亜鉛末#3-13L」  
 (平均粒径  $4\mu\text{m}$ )  
 8) ポリアニリン溶液（導電性高分子化合物）：東洋紡績社製「A-100」  
 (固形分25%)  
 【0035】  
 9) カーボンナノファイバー：昭和電工社製「VGCFII」  
 (平均直径  $120\text{nm}$ 、平均長さ  $20\mu\text{m}$ )  
 10) カーボンナノチューブ：東レ社製  
 (直径  $5\text{nm}$ 、長さ  $120\text{nm}$ )  
 11) カーボンブラック：三菱化学社製「MA-100」  
 12) ポリアミドアミン溶液A：富士化成社製「トーマイドTXK-659A」  
 (固形分60%、アミン価120)

10

## 【0036】

表2の結果から明らかなように、亜鉛末含有塗料に、導電性高分子化合物、カーボンナノファイバー及びカーボンナノチューブからなる群から選ばれる特定の導電性成分を配合した塗料は、比較塗料と比べて耐食性が良好で、塗装作業性も良かった。一方、カーボンブラックを配合した比較例1では、得られる亜鉛末含有塗料組成物は、耐食性も不十分であり、また塗料状態が不良であり、塗装作業性が悪かった。カーボンナノファイバーをバインダー樹脂100部に対して1部配合した比較例2、導電性成分を配合しない比較例3では、得られる亜鉛末含有塗料組成物は、いずれも、耐食性が劣っていた。

20

## 【産業上の利用可能性】

## 【0037】

本発明の高防食性亜鉛末含有塗料組成物は、大型鉄鋼構造物の一次防錆塗料又は下塗料として有用である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0038】

【図1】図1は、本発明の高防食性亜鉛末含有塗料組成物により形成された塗膜の、素材上に形成された塗膜構造を模式的に示す図である。

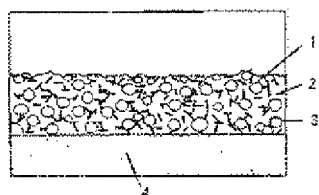
30

## 【符号の説明】

## 【0039】

- 1 バインダー樹脂
- 2 導電性成分
- 3 亜鉛末

【図 1】



JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

(A) The high anti-corrosiveness zinc dust content coating constituent characterized by containing the solvent 200 for distributing conductive component [ which is chosen from the group which consists of the binder resin 100 mass section, (B) zinc dust 200 - the 800 mass sections, (C) conductive polymer compound, a carbon nano fiber, and a carbon nanotube ] 5 - 50 mass sections, and (D) above-mentioned each component - the 1000 mass sections.

[Claim 2]

(C) The high anti-corrosiveness zinc dust content coating constituent according to claim 1 the die length of whose the diameter of a carbon nano fiber or a carbon nanotube is <sup>a</sup> 200nm or less, and is 30 micrometers or less.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to a high anti-corrosiveness zinc dust content coating constituent. Furthermore, in detail, it is useful as the primary anticorrosion paint or primer of a large-sized iron structural steelwork, and paint workability is good and is related with the coating constituent which is high anti-corrosiveness from the conventional zinc dust content coating.

[Background of the Invention]

[0002]

The zinc dust content coating which blended comparatively a lot of zinc dust with binder resin is widely used for the purpose of corrosion prevention, such as a vessel, and a bridge, a tank, a plant, the offshore structure. A zinc dust content coating is divided roughly into an organic system zinc dust content coating and an inorganic system zinc dust content coating by the class of binder resin used.

The zinc dust content coating of an organic system makes binder resin, such as an epoxy resin and acrylic resin, contain zinc dust so much generally, and the applicability over a top coat has the good description the top where a surface preparation activity and paint are easy. On the other hand, since the corrosion prevention function and cohesive force of a paint film are insufficient a little, when thinking long-term anti-corrosiveness as important, it is seldom used.

[0003]

On the other hand, although the inorganic system zinc dust content coating fits the long-term corrosion prevention purpose of especially a large-sized structural steelwork since the resin of an alkyl silicate system is generally used as a binder and the corrosion prevention function and endurance of a paint film are excellent, neither a surface preparation activity nor paint workability is easy, and needs to perform polish of a base, and surface preparation, such as blasting processing, carefully.

To mainly improve paint workability is tried in the coating which contains zinc dust so much. However, also in which zinc dust content coating, since the approach of adding other components is main, it is in the inclination to reduce anti-corrosiveness. For example, by carrying out covering processing of the zinc dust by the antisagging agent beforehand, paint is improved with the corrosion resistance of a zinc dust content coating held, and also when impasto is carried out, the method of preventing dripping and crack initiation is indicated (for example, patent reference 1 reference).

[0004]

However, generating of a crack cannot fully be suppressed only by carrying out covering processing of the antisagging agent to zinc dust. Moreover, needlelike or the rust-proofing covering constituent which was made to contain long column-like calcium meta-silicate and prevented the crack and separation of a paint film (For example, patent reference 2 reference) In needlelike and/or the thioxotropy covering constituent containing fibrous material Fibrous viscosity minerals, such as a needlelike calcium silicate (wollastonite), sepiolite, and snake MON rock RIZATAITO, Or titanite-acid potash, gypsum-fibrous fiber, slag fiber, rock wool, a glass fiber, etc. are made to contain, and the constituent (for example, patent reference 3 reference) which improved impasto nature and scattering tightness is indicated. However, since [ these ] the permeability of fibrous material of the mesh used in the case of filtration was bad needlelike, there was a problem that it is bad, and produced Bure of combination or the yield in the case of adjusting the powder component of the last process of coating manufacture started blinding to the spray of a paint equipment at the time of paint.

[0005]

[Patent reference 1] JP,63-17976,A

[Patent reference 2] JP,62-181370,A

[Patent reference 3] JP,2-75675,A

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0006]

In view of this actual condition, the purpose of this invention improves paint workability and is to offer the zinc dust content coating in which the high anti-corrosiveness more than the further conventional zinc dust content coating is shown.

[Means for Solving the Problem]

[0007]

this invention persons reach [ that the above-mentioned technical problem can be attained and ] a header and this invention by the following configurations, as a result of advancing research wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem. namely, the conductive component 5 chosen from the group which this invention becomes from the (A) binder resin 100 mass section, (B) zinc dust 200 - the 800 mass

sections, (C) conductive polymer compound, a carbon nano fiber, and a carbon nanotube - 50 mass sections, and (D) -- it is related with the high anti-corrosiveness zinc dust content coating constituent containing the solvent 200 for distributing each of these components - the 1000 mass sections.

[Effect of the Invention]

[0008]

The high anti-corrosiveness zinc dust content coating constituent of this invention has good paint workability, and high anti-corrosiveness is shown.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0009]

Hereafter, this invention is stated to a detail.

An organic system or an inorganic system is sufficient as the binder resin (A) used for this invention, and it may be a solvent system also in a drainage system. As organic system binder resin, resin, such as an epoxy resin, and a modified epoxy resin, acrylic resin, urethane resin, can be used suitably, for example. Especially, it is desirable that anti-corrosiveness and adhesion with a base are a good epoxy resin and acrylic resin. As organic system binder resin of a drainage system, hydrophilic functional groups, such as -OH, and -NH<sub>2</sub>, -COOH, are introduced, and what was formed into moisture powder is used for the above-mentioned resin etc.

[0010]

As inorganic system binder resin used for this invention, the partial hydrolysate and its denaturation object of poly alkyl silicate are mentioned, for example. Specifically For example, tetramethyl orthochromatic silicate and tetraethyl orthochromatic silicate, Tetra-propyl orthochromatic silicate, tetrabutyl orthochromatic silicate, Tetra-pentyl orthochromatic silicate, tetra-hexyl orthochromatic silicate, Methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, a methyl tripropoxy silane, Ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, butyltrimethoxysilane, The initial condensate of hydrolysis of the alkyl silicate which made epoxybutyltriethoxysilane, amyl triethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, etc. the raw material is mentioned, and 50 - 98% is desirable as a rate of hydrolysis in this case, for example. Moreover, even if these hydrolyzates are other organic high molecular compounds and the derivative made to react, they do not interfere. these are independent -- or two or more sorts may be combined, or an organic system and inorganic system binder resin may be mixed and used. As concrete goods of inorganic system binder resin, they are ethyl silicate 40 (COL coat incorporated company make), ethyl silicate 40 (the Tama chemical-industry incorporated company make), and Silbond, for example. 40 (product made from Stauffer Chemical Co.) Ethyl Silicate There is 40 (product made from Union Carbide Co.) etc.

[0011]

As drainage system inorganic binder resin, it is a general formula.  $R_2O \cdot nSiO_2$  (I) (-- R shows an alkali-metal atom among a formula, and n shows the positive number of 1.0-5.0.) -- at least one sort of binders chosen from the group which consists of a water dispersion of the water-soluble silicate expressed or colloidal silica are mentioned suitably.

In the above-mentioned general formula (I), a lithium, sodium, a potassium, etc. are mentioned as an alkali-metal atom shown by R, for example.

In this invention, it is one-sort independent, or as water-soluble silicate expressed with



the above-mentioned general formula (I), a well-known thing can be used widely conventionally, and two or more sorts can use these, mixing. Moreover, an organic system and inorganic system binder resin mixing are used, and the reactant of an organic system and inorganic system binder resin can also be used.

A curing agent may be blended with these binder resin if needed. For example, to an epoxy resin, curing agents, such as a polyamide amine, and the poly isocyanate, an acid anhydride, melamine resin, can be used.

[0012]

As long as zinc is eluted and it has a sacrificial anode operation as zinc dust (B) used by this invention, a well-known thing can be used conventionally. Moreover, although the thing within the limits of 1-100 micrometers is usually used, the thing of the particle size of the range of 3-7 micrometers is suitable for the particle size of zinc dust. If the zinc dust particle of this suitable size range is used, the paint film which the workability at the time of paint becomes much more good, and has a much more uniform appearance can be obtained.

The amount of the zinc dust which should be blended with the coating of this invention is the 200 - 800 mass section to the solid content 100 mass section of binder resin, and it is suitable for it preferably that it is the 250 - 700 mass section. When the loadings of zinc dust tend to become inadequate [ under the 200 mass sections / anti-corrosiveness ] and these loadings exceed the 800 mass sections, the paint film physical properties and paint film appearance of a high anti-corrosiveness zinc dust content coating constituent which are acquired tend to become poor, it becomes impossible for binder resin to fully combine with a base material front face, and the adhesion of a paint film tends to be inferior.

[0013]

Next, the conductive polymer compound, carbon nano fiber, and carbon nanotube as a conductive component (C) used by this invention are explained.

As a conductive polymer compound used for this invention, the poly aniline, polypyrrole and the poly thiophene, the poly thiophene vinylene, PORIISO thianaphthene, polyacethylene, the poly alkyl pyrrole, the poly alkyl thiophene, Polly p-phenylene, polyphenylene vinylene, the poly methoxy phenylene, polyphenylene SURUFAlDO, polyphenylene oxide, the poly anthracene, poly naphthalene, the poly pyrene, the poly azulene, or the polymer and carbon fiber of these derivatives are mentioned preferably. In addition, these conductive components (C) may be used independently and may be used as two or more sorts of mixture.

[0014]

As for these conductive polymer compounds, doping is desirable, and its conductivity improves by this doping. As the dopant, for example Donor mold dopants, such as alkaline earth metal, such as alkali metal, such as Li, and Na, K, and calcium, Or the halogen of Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, and I<sub>2</sub> grade, PF<sub>3</sub>, AsF<sub>5</sub>, and Lewis of BF<sub>3</sub> grade, HF, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the proton acid of HClO<sub>4</sub> grade, The acceptor mold dopant of electrolyte anions, such as FeCl<sub>3</sub>, FeOCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, the transition-metals compound of WCl<sub>3</sub> grade, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>3</sub><sup>-</sup>, and AsF<sub>3</sub><sup>-</sup>, etc. is used.

A carbon nano fiber and a carbon nanotube are the minimum structures currently formed with carbon, its figures volume resistivity double [ 1- ] is lower than general graphite and carbon black, and a carbon nano fiber and a carbon nanotube are the volume resistivity of

10-3 ohm-cm order to carbon black being the volume resistivity of 10-1ohm and cm order. The diameter of a carbon nanotube and a carbon nano fiber is 200nm or less (for example, a minimum is 1nm), and it is [ 30 micrometers or less (for example, a minimum is 20nm) of die length are desirable still more desirable, and ] suitable that the diameter of a carbon nanotube and a carbon nano fiber is 1-180nm, and die length is 1-25 micrometers.

[0015]

When the diameter of a carbon nanotube and a carbon nano fiber is larger than 200nm, coating viscosity becomes high and it is in the inclination for paint workability to fall. Moreover, the amount which can be blended is limited to a small amount. Moreover, when the die length is larger than 30 micrometers, similarly coating viscosity becomes high and it is in the inclination for paint workability to fall. Moreover, the amount which can be blended is limited to a small amount.

As a carbon nano fiber of typical marketing, it is the diameter of 50-200nm, and an about [ die-length 20micrometer ] carbon nano fiber, and there are VGCF by Showa Denko K.K., VGCFII, VGNF, etc. As a carbon nanotube of typical marketing, the diameter of 0.6-20nm and die length of 1-20 micrometers are common, and there are made in Honjo Chemical, Toray Industries, Inc. make, etc.

[0016]

A carbon nano fiber and a carbon nanotube can use the carbon nano fiber and carbon nanotube which have various kinds of structures, as long as it has the diameter and die length of the above-mentioned range. A carbon nanotube can be used irrespective of whether the structure is a monolayer or it is a multilayer. Moreover, if what contains elements other than carbon atoms, such as a metal atom, in the interior has conductivity, it can be used for a carbon nanotube.

The loadings of a conductive component (C) are 5 - 50 mass section to the binder resin 100 mass section, and it is suitable for them preferably that it is 8 - 45 mass section. Preferably, loadings become inadequate [ under 5 mass sections / the conductivity on the front face of a paint film ], and it becomes difficult to demonstrate high anti-corrosiveness. On the other hand, when the loadings of this component exceed 50 mass sections, the coating viscosity of the zinc dust content coating constituent obtained rises, and it is in the inclination for paint workability to fall.

By the way, if a zinc dust content coating constituent is painted to steel materials, since zincky one will tend to be eluted rather than iron, zinc dust demonstrates a sacrifice corrosion prevention operation of iron. However, after zinc is eluted extensively and zinc is exhausted, zincky elution advances locally, zinc is exhausted, and the elution of the iron in the part occurs, consequently rust generates that rust is generated in steel materials after a zinc dust content coating is painted. On the other hand, if a conductive component (C) is blended into a zinc dust content coating, the potential of the painted surface of a paint film will become homogeneity, and zincky local elution will be prevented, consequently the anti-corrosiveness of a zinc dust content paint film will be maintained at a long period of time.

[0017]

Generally, as a conductive component (C), metal powder, a metallic oxide, graphite, carbon black, etc. can be considered besides the above-mentioned conductive polymer compound, a carbon nano fiber, and a carbon nanotube. However, although the

conductivity on the front face of a paint film will improve if a metal powder metallurgy group oxide is blended, specific gravity is large, it sediments in a coating, and storage stability does not serve as fitness. Moreover, since it will thicken extremely and paint workability will fall if it blends so much insufficiently [ conductivity ] as mentioned above in using graphite and carbon black, it is difficult to blend more than 20 mass sections to the binder resin 100 mass section as a matter of fact.

[0018]

As long as the solvent (D) used by this invention can dissolve or distribute above-mentioned component (A) - (C), either an organic solvent or water is OK as it. As an organic solvent, ethers solvents, such as ketones, such as alcohols solvents, such as toluene, aromatic solvents, such as a xylene, and ethanol, and a methanol, a butanol, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, propylene glycol monomethyl ether, and ethylene glycol monomethyl ether, butyl acetate, and ester solvents, such as ethyl acetate, can be mentioned suitably, for example. When a coating gestalt is a drainage system, water is used as a solvent. In that case, a further water-soluble organic solvent may be added. As the water-soluble above-mentioned organic solvent, a methanol, ethanol and 1-propanol, 2-propanol, t-butyl alcohol, ethylene glycol, propylene glycol, 1, 2-propanediol, 1,3-propanediol, a glycerol, an acetone, methyl cellosolve, ethylcellosolve, butyl cellosolve, methyl carbitol, ethyl carbitol, propyl carbitol, butyl carbitol, diacetone alcohol, etc. can be mentioned suitably, for example.

[0019]

The loadings of a solvent (D) are usually the 200 - 1000 mass section to the binder resin 100 mass section, and are the 200 - 600 mass section preferably.

When the loadings of a solvent (D) do not fulfill the 200 mass sections, the coating viscosity of the zinc dust content coating constituent obtained becomes high, and coating stability and paint workability tend to be inferior. On the other hand, if the loadings exceed the 1000 mass sections, it will become difficult for the coating viscosity of the zinc dust content coating constituent obtained to become low too much, for example, to attach regular thickness (50 micrometers or more).

In the coating constituent of this invention, in order to make homogeneity distribute if needed in the zinc dust content coating constituent which can obtain zinc dust (B) and a conductive component (C), a dispersant may be used together.

As such a dispersant, the Nonion systems, such as anion systems, such as cation systems, such as quarternary ammonium salt, and carboxylate, a sulfonate, a sulfate salt, phosphate, an ether mold, an ether ester mold, an ester mold, and a nitrogen-containing mold, are mentioned suitably, for example.

[0020]

In addition, a dripping stop agent, a pigment, etc. can be blended as an additive used for arbitration. If it is blended with a coating, structural viscosity is usually discovered as a dripping stop agent and a thioxotropy is given to a coating, various kinds of dripping stop agents can be used. As such a dripping stop agent, an amorphism silica, a colloid calcium carbonate, organic bentonite, hydrogenation castor oil, an aliphatic series amide, a higher fatty acid, a micro gel particle, etc. are mentioned suitably, for example. These dripping stop agents may be used independently, and they may be used, combining them two or more sorts. Since the dripping stop agent of an organic bentonite system discovers big structural viscosity by little addition especially, it is desirable.

As a pigment, the extender used for the usual anticorrosion paint, a rust preventive pigment, a color pigment, etc. can be used suitably. Specifically as such a pigment, talc, a mica and a barium sulfate, clay, a calcium carbonate, a zinc oxide, a titanium dioxide, red ocher, phosphoric-acid zinc, aluminium phosphate, metaboric acid barium, molybdenic-acid aluminum, phosphoric-acid iron, etc. are mentioned. These pigments may be used independently, and they may be used, combining them two or more sorts.

[0021]

The zinc dust content coating constituent of this invention can be prepared according to a conventional method, and coating-izing has the common approach of mixing each component just before use. Medium mills, such as a roll mill usually used for distribution of a coating, and SANDOGURAINDOMIRU, a ball, a DISUPA disperser, etc. are used for distribution of a liquefied component and a powder component. Thus, although the coating-ized zinc dust content coating is applied to a structural steelwork etc. with means, such as an air spray, and airless spray, a roll coater, a brush, applying by the spray is common.

In ordinary temperature, by drying for 18 to 48 hours, or, for example, carrying out a forced drying 30 minutes or more at the temperature of about 80 degrees C, the painted zinc dust content coating constituent of this invention volatilizes a solvent, and can form a paint film.

Drawing 1 is drawing having shown typically the structure of the paint film formed on the material. In the cross section of the paint film formed on the material, binder resin 1 has stuck to the front face of a material 4, it is thought that the zinc dust 3 and the conductive component 2 which were distributed in binder resin 1 form the network in a paint film, and in order to give conductivity to a paint film and to hold the potential on the front face of a paint film to homogeneity, it is thought that high anti-corrosiveness is demonstrated.

[0022]

Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention to a detail further. However, these examples and the example of a comparison do not limit the range of this invention at all. In addition, in an example, especially the "section" and "%", unless it refuses, the "mass section" and "mass %" are expressed.

[0023]

[Example 1]

Ethyl silicate solution A (COL coat company make, ethyl silicate 40, and 25% of solid content) Solvent : The xylene 400 section, the zinc dust A(made in [ Honjo Chemical ], mean particle diameter of 5 micrometers)500 section, As a conductive polymer compound, the poly aniline solution (Toyobo Co., Ltd. make, A-100, 25% of solid content) 60 section, The carbon nano fiber (Showa Denko K.K. make, VGCFII, average diameter [ of 120nm ], average die length of 20 micrometers) 30 section was stirred within the container, the xylene 20 section was added further, it stirred until it became homogeneity, and the coating was prepared.

Next, by 3.0mm in thickness, air spray painting of the above-mentioned coating was carried out to the sandblasting steel plate with a magnitude of 70x150mm so that the thickness of 48 hours after might be set to 50 micrometers in ordinary temperature. Using the produced test piece, a performance evaluation is performed as follows and a result is shown in Table 2.

[0024]

An example 2 - an example 6, and [the example 1 of a comparison - the example 3 of a comparison]

Each coating of an example 2 - an example 6 and the example 1 of a comparison - the example 3 of a comparison was prepared as well as the example 1 by the combination shown in Table 1, and the test piece for evaluation was respectively produced like the example 1.

Furthermore, a performance evaluation is performed as follows and a result is shown in Table 2.

[0025]

<Performance evaluation>

The anti-corrosiveness and the paint workability of a paint film were performed as follows.

Salt spray test

The test piece produced as mentioned above is used, and it is JIS. K 5400 9.1 Based on the test method of salt fog-proof nature, the visual judgment of the appearance of the paint film which carried out the cross cut after carrying out a salt fog for 5000 hours was carried out on the following criteria.

(Evaluation)

O : with [ a paint film front face ] no abnormalities

O : some rust is generated in the cross-cut section.

\*\* : Rust with a diameter of 1-2mm is generated around the cross-cut section.

x : Rust with a diameter of 3mm or more is generated around the cross-cut section.

[0026]

Salt water immersion test

The test piece produced as mentioned above is used, and it is JIS. K 5400 8.23 Based on the saltwater-resistant test method, the visual judgment of the appearance of the paint film after being immersed in salt water for 8000 hours was carried out on the following criteria by ordinary temperature.

(Evaluation)

O : with [ a paint film front face ] no abnormalities

O : the rust of about 1-2 points is generated on a paint film front face.

\*\* : About 10% of rust is generated in area on a paint film front face.

x : 50% or more of rust is generated in area on a paint film front face.

[0027]

Rest potential

the test piece produced as mentioned above -- 3% brine -- after 12000-hour immersion and the Hokuto Denko Corp. make -- full automatic -- the reference electrode measured the rest potential of a paint film by polarization measuring device HZ-3000 using Ag/AgCl, and it judged on the following criteria.

(Evaluation)

O : -900mV or less

O : -899--750mV

\*\* : -749--650mV

x : More than -649mV

[0028]

# Combined-cycle trial

The test piece produced as mentioned above is used, and it is JIS. K Based on the test method of 5621 and combined-cycle-proof [ 5.11 ] anti-corrosiveness, the visual judgment of the appearance of the cross-cut section after 1200 cycles was carried out on the following criteria.

(Evaluation)

O : with [ a paint film front face ] no abnormalities

O : some rust is generated around the cross-cut section.

\*\* : Rust with a diameter of 1-2mm is generated around the cross-cut section.

x : Rust with a diameter of 3mm or more is generated around the cross-cut section.

[0029]

## Paint workability

The visual judgment of the atomization condition of the coating sprayed at the time of air spray painting was carried out on the following criteria.

(Evaluation)

O : -- atomization -- good -- a paint film front face -- smooth

O : it will condense, if a diluent solvent is added, and BUTSU-generate on a paint film front face.

\*\* : A spray particle is the regurgitation intermittently.

x : Atomization is poor and the regurgitation of it cannot be carried out.

[0030]

## Table 1 Coating combination

(Loadings unit: Section)

\* The solvent in binder resin is not included.

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
バインダー樹脂 (固形分 : 100 質量部)	エチルシリケート 溶液 A <sup>1)</sup> 400	エポキシ 樹脂溶液 B <sup>2)</sup> 143	ケイ酸リ チウム溶 液 C <sup>3)</sup> 250	ウレタン 樹脂水分 散液 D <sup>4)</sup> 250	エチルシリケート 溶液 A 400	ポリシリコーン水分散 液 E <sup>5)</sup> 125
亜鉛末	亜鉛末 A <sup>6)</sup> 500	亜鉛末 A 600	亜鉛末 B <sup>7)</sup> 500	亜鉛末 B 300	亜鉛末 A 300	亜鉛末 B 300
導電性高分子 化合物 <sup>8)</sup>	15	—	—	—	—	—
カーボンナノファイバー <sup>9)</sup>	30	—	30	—	15	20
カーボンナノチューブ <sup>10)</sup>	—	10	—	20	—	10
カーボンブラック <sup>11)</sup>	—	—	—	—	—	—
溶媒*	キシレン 20	キシレン 220	水道水 227	水道水 60	キシレン 100	水道水 265
硬化剤	—	ポリアミ ドアミン 溶液 A <sup>12)</sup> 37	0.1N 塩酸 5	—	—	—

31]

Table 1 Coating combination (continuation)  
(Loadings unit: Section)

\* The solvent in binder resin is not included.

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
バインダー樹脂 (固形分：100 質量部)	エチルシリケ ート溶液A 400	エポキシ樹脂 溶液B 143	ケイ酸リチウ ム水溶液C 250
亜鉛末	亜鉛末A 500	亜鉛末B 600	亜鉛末B 80
導電性高分子 化合物 <sup>8)</sup>	—	—	—
カーボンナノファイバ ー <sup>9)</sup>	—	1	—
カーボンナノチューブ 10)	—	—	—
カーボンブラック <sup>11)</sup>	30	—	—
溶媒*	キシレン 110	キシレン 122	水道水 150
硬化剤	—	ポリアミドア ミン溶液A 37	—



[0032]

Table 2 Performance-evaluation result

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
塗料の形態	溶剤系	溶剤系	水系	水系	溶剤系	水系
樹脂の形態	無機	有機	無機	有機	無機	無機
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	50	50	50	50	50	50
塩水噴霧試験 (5000hr)	◎	◎	○	○	◎	○
塩水浸漬試験 (8000hr)	◎	◎	◎	○	◎	◎
自然電位 (12000hr)	◎	◎	◎	○	◎	◎
複合サイクル試験 (1200サイクル)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
塗装作業性	◎	◎	◎	◎	◎	○

[0033]

Table 2 Performance-evaluation result (continuation)



	比較例 1	比較例 2	比較例 3
塗料の形態	溶剤系	溶剤系	水系
樹脂の形態	無機	有機	無機
膜厚 (μm)	50	50	50
塩水噴霧試験 (5000hr)	△-×	×	×
塩水浸漬試験 (8000hr)	△	×	×
自然電位 (12000hr)	△	△	×
複合サイクル試験 (1200サイクル)	×	△	×
塗装作業性	×	◎	◎

[0034]

- 1) Ethyl silicate solution A : "ethyl silicate 40" by the COL coat company  
(25% of solid content)
- 2) Epoxy resin solution B : "Epicoat 1001" by the oil-ized shell company  
(70% of solid content)
- 3) Silicic-acid lithium water solution C : "silicic-acid lithium water solution" by Nippon  
Chemical Industrial Co., Ltd.  
(40% of solid content)
- 4) Urethane resin water dispersion D : "ADEKABON titer 290H" by the Asahi  
electrification company  
(40% of solid content)
- 5) Polish recon water solution E : "KBM403" by the Shin-etsu silicone company

(80% of solid content)

6) Zinc dust A : made in Honjo Chemical "zinc dust F-1000"

(Mean particle diameter of 5 micrometers)

7) Zinc dust B : "zinc dust #3-13L" by the Sakai chemistry company

(Mean particle diameter of 4 micrometers)

8) Poly aniline solution (conductive polymer compound) : "A-100" by Toyobo Co., Ltd.

(25% of solid content)

[0035]

9) Carbon nano fiber : "VGCFII" by Showa Denko K.K.

(The average diameter of 120nm, average die length of 20 micrometers)

10) Carbon nanotube : Toray Industries, Inc. make

(The diameter of 5nm, die length of 120nm)

11) Carbon black : "MA-100" by Mitsubishi Chemical

12) polyamide amine solution A: -- Fuji -- formation -- "toe MAIDO TXK-659A" by the shrine

(60% of solid content, amine \*\* 120)

[0036]

Compared with the comparison coating, the coating which blended the specific conductive component chosen from the group which becomes a zinc dust content coating from a conductive polymer compound, a carbon nano fiber, and a carbon nanotube had good corrosion resistance, and its paint workability was also good so that clearly from the result of Table 2. The corrosion resistance of the example 1 of a comparison which blended carbon black on the other hand of the zinc dust content coating constituent obtained was also inadequate, and the coating condition was poor, and paint workability was bad. In the example 2 of a comparison which blended the 1 section of carbon nano fibers to the binder resin 100 section, and the example 3 of a comparison which does not blend a conductive component, corrosion resistance was inferior in each zinc dust content coating constituent obtained.

[Availability on industry]

[0037]

The high anti-corrosiveness zinc dust content coating constituent of this invention is useful as the primary anticorrosion paint or primer of a large-sized iron structural steelwork.

[Brief Description of the Drawings]

[0038]

[Drawing 1] Drawing 1 is drawing showing typically the paint film structure formed on the material of the paint film formed with the high anti-corrosiveness zinc dust content coating constituent of this invention.

[Description of Notations]

[0039]

1 Binder Resin

2 Conductive Component

3 Zinc Dust

